

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60365

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/06	PGG		C 0 9 D 133/06	PGG
	P F Y			P F Y
151/08	PGX		151/08	PGX
183/02	PMQ		183/02	PMQ
// C 0 8 F 2/44	MCS		C 0 8 F 2/44	MCS
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-231398

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月12日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号  
梅田スカイビル タワーイースト

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 下條 進

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆用組成物

(57) 【要約】

【課題】 溶剤を含まないか溶剤量が少ないにもかかわらず保存安定性や塗工性が良好で、対象物に対する密着性も良く、しかも外観、耐水性、耐溶剤性、耐候性などの諸特性が良好な被覆層を与えることのできる無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 ①シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、および、②シリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)の共存下に、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)と分子内にヒドロキシル基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート(b<sub>2</sub>)との混合物からなるアクリル系モノマー(B)を重合して得られる共存重合物(A<sub>3</sub>B)、を混合することにより調製した被覆用組成物である。組成物中のシリケートオリゴマー成分のうち、シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>)の割合は、それぞれ30~70重量%、70~30重量%であり、組成物中のアクリル系樹脂成分100重量部に対するシリケートオリゴマー成分の割合は5~500重量部である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】① シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、および、  
② シリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)の共存下に、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)と分子内にヒドロキシ基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート(b<sub>2</sub>)との混合物からなるアクリル系モノマー(B)を重合して得られる共存重合体(A<sub>1</sub>B)、を混合することにより調製した、シリケートオリゴマー成分とアクリル系樹脂成分とからなる無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物であって、  
上記シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>)が、いずれも式(i)

【式1】で示されるものであり、

組成物中のシリケートオリゴマー成分のうち、シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>)の割合が、それぞれ30～70重量%、70～30重量%であり、

組成物中のアクリル系樹脂成分100重量部に対するシリケートオリゴマー成分の割合が5～500重量部であることを、特徴とする被覆用組成物。

【請求項2】②の共存重合体(A<sub>1</sub>B)の製造に用いたアクリル系モノマー(B)のうち、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)の割合が50～99重量%、分子内にヒドロキシ基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート(b<sub>2</sub>)の割合が1～50重量%である請求項1記載の被覆用組成物。

【請求項3】組成物が溶剤を含まないか、組成物中の溶剤の割合が15重量%以下である請求項1記載の被覆用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリケートオリゴマー成分とアクリル系樹脂成分とを含む無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】耐擦傷性などの性質の改善の観点から、アルコキシシリル基を含有するアクリル共重合体を使用したコーティング組成物について、いくつかの提案がなされている。たとえば、特開平3-47871号公報には、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシ基の少なくとも1種以上の基と水酸基とを含有するアクリル系重合体(X)と、酸無水物基、エポキシ基、アミノ基およびカルボキシ基の少なくとも1種以上の基とアルコキシシリル基とを含有するアクリル系重合体(Y)と、硬化触媒(Z)とからなる熱硬化性組成物が示されている。特開平3-54278号公報には、トップコート層として、水酸基含有アクリル系樹脂(X)と、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(Y)と、硬化触媒(Z)とからなるシロキサンまたはシロキサン架橋型熱硬化性塗料を用いることが示されている。

【0003】特開平6-145453号公報には、アル

コキシシリル基含有アクリル共重合体(X)と、テトラアルキルシリケートまたはその縮合物(Y)と、硬化触媒(Z)とからなる親水性硬化性組成物が示されている。

【0004】本出願人の出願にかかる特開平8-60075号公報には、有機溶媒中でシリケートオリゴマーの存在下に(メタ)アクリレートとヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートとを共重合して得られる共存重合体(X)と、アクリル樹脂(Y)とを混合してなるコーティング組成物が示されている。共存重合時のアクリル系モノマー100重量部に対するシリケートオリゴマーの量は5～500重量部であり、共存重合時の(メタ)アクリレートとヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートとの重量比は50:99.5～0.5:50であり、共存重合時の有機溶媒の使用量はシリケートオリゴマーとアクリル系モノマーとの合計量100重量部に対し20～200重量部である。そして、得られた共存重合体(X)を、アクリル樹脂(Y)100重量部に対して5～200重量部混合している。

【0005】同じく本出願人の出願にかかる特開平7-331162号公報には、有機溶媒中で、シリケートオリゴマー5～500重量部の存在下に、アルコキシシリル基含有エチレン性不飽和モノマー100重量部を重合するコーティング用組成物の製造方法が示されている。共存重合時の有機溶媒の使用量はシリケートオリゴマーと不飽和モノマーとの合計量100重量部に対し20～200重量部である。実施例においては、コーティングに際しさらに溶剤で希釈して、樹脂分を54重量%にしている。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】特定のアクリル系樹脂とアルコキシシリル基含有アクリル共重合体との混合物にかかる特開平3-47871号公報や特開平3-54278号公報の組成物は、保存安定性、塗膜の硬度、耐溶剤性、耐侯性などの点で、実用化には改良の余地がある。

【0007】特開平6-145453号公報の組成物、すなわち、アルコキシシリル基含有アクリル共重合体(X)と、テトラアルキルシリケートまたはその縮合物(Y)と、硬化触媒(Z)とからなる親水性硬化性組成物も、保存安定性、耐溶剤性、耐侯性の点で改良の余地がある。

40 【0008】特開平8-60075号公報のコーティング用組成物は、顔料と混和したときの保存安定性の点で限界があり、過酷な条件下に保った後に顔料の沈降が起こることがある。特開平7-331162号公報におけるコーティング用組成物も、同様の問題点がある。もしこの欠点を有効に抑制できれば、市場に供したときの有用性は大きなものとなる。さらにこれらの組成物においては、保存安定性以外に、塗膜の硬度や耐溶剤性の点でさらに改良を図ることが望まれる。またこれらの組成物

は、実用処方においては相当量の溶媒を含むので、環境汚染防止の観点からの配慮が必要である。

【0009】本発明は、このような背景下において、溶剤を含まないか溶剤量が少ないにもかかわらず保存安定性や塗工性が良好で、対象物に対する密着性も良く、しかも外観、耐水性、耐溶剤性、耐候性などの諸特性が良好な被覆層を与えることのできる無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の被覆用組成物は、

① シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、および、  
② シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の共存下に、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)と分子内にヒドロキシル基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート(b<sub>2</sub>)との混合物からなるアクリル系モノマー(B)を重合して得られる共存重合物(A<sub>2</sub>B)、を混合することにより調製した、シリケートオリゴマー成分とアクリル系樹脂成分とからなる無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物であって、上記シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>)が、いずれも式(i)

【式2】で示されるものであり、組成物中のシリケートオリゴマー成分のうち、シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>)の割合が、それぞれ30～70重量%、70～30重量%であり、組成物中のアクリル系樹脂成分100重量部に対するシリケートオリゴマー成分の割合が5～50重量部であること、を特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の被覆用組成物は、シリケートオリゴマー成分とアクリル系樹脂成分とからなる無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物である。この組成物は、次に述べるように、シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)と共存重合物(A<sub>2</sub>B)とを混合することにより調製される。

【0013】シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)としては、上記の式(i)で示されるものが用いられる。式(i)に付記されているように、RはH、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、nは1～20の整数である。シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の具体例は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシランまたはテトラフェノキシシランを加水分解することにより得たものである。nは、加水分解時の加水分解率を制御することにより調整される。

【0014】加水分解反応は、たとえば、テトラアルコキシシランまたはテトラフェノキシシランに所定量の水を加えて、触媒(酸触媒を用いることが多い)の存在下に、副生するアルコールまたはフェノールを留去しながら室温ないし100℃で反応させることにより行われ

る。この反応により、テトラアルコキシシラン、またはテトラフェノキシシランは加水分解され、さらに縮合反応によりヒドロキシル基を2以上有する液状のシリケートオリゴマーが加水分解物として得られる。重合度はばらつくが、平均重合度は通常は2～8程度、好ましくは3～6である。加水分解の程度は、使用する水の量によって適宜調節することができるが、本発明の被覆用組成物の用途には、通常は40～90%、好ましくは60～80%とするのが適当である。

10 【0015】このようにして得られたシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)には、通常はモノマーが2～10%程度含まれている。このモノマーは被覆用組成物の保存安定性を低下させるので、モノマー含有量が1%以下、好ましくは0.3%以下になるまで、フラッシュ蒸留や真空蒸留によりモノマーを除去することが望ましい。

【0016】共存重合物(A<sub>2</sub>B)は、シリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)の共存下にアクリル系モノマー(B)を重合して得られるものである。

20 【0017】シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)としては、先に述べたシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)と同様のものが用いられる。

【0018】ここで、先に述べたシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)と、共存重合物(A<sub>2</sub>B)の製造に用いたシリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)との割合については、これら両者の合計量に対し、前者のシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)を30～70重量%(好ましくは30～60重量%)、後者のシリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)を70～30重量%(好ましくは70～40重量%)の割合で用いることが必要である。前者のシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の割合が30重量%未満で、後者のシリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)が70重量%を越えるときは、保存安定性や被覆層の耐候性の点で高度の要求に応えることができず、一方前者のシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の割合が70重量%を越え、後者のシリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)が30重量%未満であるときも、保存安定性が不足し、耐候性も不足するようになる。

【0019】アクリル系モノマー(B)としては、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)と、分子内にヒドロキシル基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート(b<sub>2</sub>)とが、併用して用いられる。

40 【0020】(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)としては、まず、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどの炭素数2～12程度のアクリレート；ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの炭素数4～12程度のアクリレート；があげられる。これらはガラス転移点の低いポリマーを与えるソフトセグメントであ

る。(メタ)アクリレート( $b_1$ )としては、また、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレートなど、ガラス転移点の高いポリマーを与えるハードセグメントがあげられる。

【0021】(メタ)アクリレート( $b_1$ )は、ソフトセグメントを与える(メタ)アクリレートとハードセグメントを与える(メタ)アクリレートとを、重量基準で、2:8~9:2、殊に3:7~7:3に比率で用いることが望ましい。このうち後者のハードセグメントを与える(メタ)アクリレートの少なくとも一部は、後述のその他のモノマーのうち、スチレンや酢酸ビニルなどの硬質成分で置き換えることができる。

【0022】分子内にヒドロキシル基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート( $b_1$ )のうち、分子内にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0023】分子内にヒドロキシル基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート( $b_1$ )のうち、分子内にアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレートとしては、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシジメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、 $p$ -ビニルフェニルトリエトキシシランなどがあげられる。これらの中では、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどが好適である。

【0024】アクリル系モノマー(B)成分に占める(メタ)アクリレート( $b_1$ )成分の割合は50~99重量%、殊に70~97重量%、分子内にヒドロキシル基またはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート( $b_1$ )成分の割合は1~50重量%、殊に3~30重量%であることが特に好ましい。このような比率とすることにより、シリケートオリゴマー( $A_2$ )との架橋性が確保され、所期の物性が得られるからである。

【0025】共存重合物( $A_2B$ )の製造にあたっては、上述のアクリル系モノマー(B)のほか、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；これら不飽和ジカルボン酸の無水物；マレイ

ン酸やイタコン酸のハーフエステル；(メタ)アクリルアミド、 $N$ -メチロール(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロニトリル；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；アリルグリシジルーエーテル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、飽和分岐脂肪酸ビニルなどのビニルエステル；アセチアセチル化(メタ)アクリレート；などのモノマーを、少量割合(たとえば上述のアクリル系モノマー(B)に対し20重量%以下、殊に10重量%以下)であれば併用することができる。

【0026】シリケートオリゴマー( $A_2$ )の共存下におけるアクリル系モノマー(B)の重合は、溶媒の不存在下または少量の溶媒の存在下に、重合触媒を用いて行われる。

【0027】上記共存重合に際して用いる重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドをはじめとする公知のラジカル重合触媒が用いられる。

【0028】重合温度は、60~150℃程度が適当である。重合時間は、たとえば6~20時間程度であるが、この範囲に限られるものではない。

【0029】この共存重合に際しては、シリケートオリゴマー( $A_2$ )の一部または全部とアクリル系モノマー(B)の一部とを初期仕込みして重合を開始し、ついで残りのアクリル系モノマー(B) (または残りのアクリル系モノマー(B)と残りのシリケートオリゴマー( $A_2$ )との混合物)を系に滴下仕込みしながら重合を進める方法が好適に採用されるが、シリケートオリゴマー( $A_2$ )およびアクリル系モノマー(B)を一括仕込みして、重合を進めることもできる。重合触媒も分割仕込みすることができる。

【0030】組成物中のアクリル系樹脂成分(共存重合物( $A_2B$ )製造時のアクリル系モノマー(B)に由来するアクリル系樹脂)100重量部に対するシリケートオリゴマー成分(シリケートオリゴマー( $A_2$ )と、共存重合物( $A_2B$ )の製造に用いたシリケートオリゴマー( $A_2$ )との双方に由来する成分)の割合は、5~500重量部、好ましくは10~400重量部、さらに好ましくは30~300重量部に設定される。このうち、共存重合物( $A_2B$ )の製造時におけるシリケートオリゴマー( $A_2$ )の量は、上記シリケートオリゴマー成分の量の70~30重量%となる。

【0031】アクリル系樹脂成分およびシリケートオリゴマー成分の割合をこのような範囲に設定することにより、バランスのとれた好ましい特性を有する共存重合物( $A_2B$ )が得られると共に、保存安定性や塗工性が良好で、対象物に対する密着性も良い被覆用組成物が得られ、さらには外観、表面硬度、耐水性、耐溶剤性、耐侯

性などの諸特性が良好な被覆層が得られる。

【0032】シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)と共存重合物(A<sub>2</sub>, B)とを混合することにより調製した本発明の被覆用組成物は、溶剤を含まない無溶剤型として用いることができ、また若干の溶剤を含むハイソリッド型として用いることができる。後者のハイソリッド型の場合の溶剤の量は、組成物の15重量%以下とすることが好ましいが、必ずしもこの範囲に限られるものではない。溶剤は、共存重合物(A<sub>2</sub>, B)の製造のための重合の段階で用いてもよく、得られた共存重合物(A<sub>2</sub>, B)をシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)と混合する段階以降で用いてもよい。ここで溶剤としては、アルコール、グリコール、グリコールエーテル、炭化水素、エステル、ケトン、エーテルなどが用いられる。

【0033】かくして得られる組成物には、硬化触媒を添加するのが通常である。硬化触媒は、使用時に添加してもよく、予め組成物中に添加しておいてもよい。

【0034】硬化触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ホウ酸等の無機酸；辛酸、マレイン酸、フタル酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸；ジブチルスズラウレート、ジブチルスズオクテート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズラウレート等の有機スズ化合物；テトラプロピルチタネート、テトラブトキシチタネート等の有機チタン化合物；モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート等のリン酸エステル；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム等の有機アルミニウム化合物；テトラブチルジルコネート、ブトキシトリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム等の有機ジルコニウム化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ化合物；エポキシ化合物；などが例示できる。これらの中では、無機酸、有機酸、有機スズ化合物、有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0035】硬化触媒の使用量は、その種類により異なるので一概には決められないが、たとえば塩酸を使用する場合で、シリケートオリゴマー成分100重量部に対し0.1~2重量部程度とすることが多い。

【0036】上記の被覆用組成物には、必要に応じて脱水剤を適量配合することもできる。脱水剤としては、たとえば、オルトギ酸トリアルキル、オルト酢酸トリアルキル、オルトプロピオン酸トリアルキル、オルトイソプロピオン酸トリアルキル、オルト酪酸トリアルキル、オルトイソ酪酸トリアルキルなどのオルトカルボン酸トリアルキルがあげられる。

【0037】また上記の被覆用組成物には、必要に応じて、各種のフィラーや顔料を適量配合することができる。また必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、導電性付与剤、耐擦傷性付与剤、相溶化剤、接着性付与剤、流動性改善剤、可塑剤、レオロジー改善剤、沈降防止剤、消泡剤などを配合することができる。

【0038】本発明の被覆用組成物は、金属、プラスチック、木材、コンクリート、モルタル建築物、瓦、サイディングボードなど任意の対象物に、ハケ塗り、ロールコート、スプレーコート、ディッピング、スピニング、印刷法などの方法により適用される。被覆厚も任意であるが、2~100μmとすることが多い。

【0039】〈作用〉本発明の無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物は、溶剤を含まないか溶剤量が少ないにもかかわらず保存安定性や塗工性が良好で、対象物に対する密着性も良く、しかも外観、耐水性、耐溶剤性、耐候性などの諸特性が良好な被覆層を与えることができる。

【0040】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下、「部」、「%」とあるのは重量基準で表わしたものである。

【0041】実施例1

〈シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>)の調製〉攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた3つ口丸底フラスコに、テトラメトキシシラン23.4部とメタノール7.4部とを加えて混合した後、0.05%塩酸22.2部を加え、内温度65℃にて2時間加水分解反応を行った。ついで還流冷却器を抽出管に取り替え、内温度が150℃になるまで昇温し、メタノールで抽出を行い、さらに150℃にて3時間加熱して縮合させ、加水分解物を得た。ついでこれを100~150℃に加熱したジャケットで煮沸して気化したモノマーを不活性ガスと共に系外に排出し、モノマー量が0.2%以下になるようにした。このようにして得られたテトラメトキシシランオリゴマーは、重合度が3~6で、1分子当りのヒドロキシル基の数は10以上であった。これをシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>)として用いた。

【0042】〈共存重合物(A<sub>2</sub>, B)の製造〉窒素導入管、還流冷却器、温度計および攪拌機を備えたフラスコに、γ-メタクリロキシトリメトキシシラン10部、メチルメタクリレート40部、n-ブチルアクリレート50部、上述のシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)450部およびアゾビスイソプロピロニトリル0.04部を仕込み、90℃に加熱して重合を開始した。重合2時間経過時から、メチルメタクリレート240部、n-ブチルアクリレート300部、上述のシリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)50部およびアゾビスイソプロピロニトリル0.04部を混合した混合液を16時間かけて滴下仕込みし、さらに2時間重合を追い込

んだ。

【0043】〈被覆用組成物の調製、被覆操作〉重合反応終了後の共存重合物(A<sub>2</sub>B)に、上述のシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)560部を混合して攪拌し、粘度9000cps/25℃の組成物を得た。アクリル系樹脂成分の量は640部、シリケートオリゴマー成分の量は1060部(うち(A<sub>1</sub>):(A<sub>2</sub>)の重量比は560:500)である。溶剤の使用量はゼロである。

【0044】この組成物100部に硬化触媒としての1N塩酸1部を加えて良く混合してから、アプリケーターを用いてスレート板(70mm×150mm×0.5mm)に塗工し、16時間放置して乾燥させることにより、厚み100μmの被覆層を形成させた。

【0045】この被覆用組成物の保存安定性、被覆後の被覆層の密着力、外観、耐水性、耐溶剤性、耐候性を後述の測定方法により測定した。

#### 【0046】比較例1

シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の初期仕込み量を1060部としたほかは実施例1を繰り返して共存重合物(A<sub>2</sub>B)を得た。これにシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)を混合することなく、硬化触媒のみを加えて被覆に供した。

#### 【0047】比較例2

比較例1の共存重合物(A<sub>2</sub>B)に、トルエン560部と硬化触媒とを加えて被覆に供した。

#### 【0048】比較例3

シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の初期仕込み量を1060部としたほかは実施例1を繰り返して共存重合物(A<sub>2</sub>B)を得た。これにメチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートの重量比で4/4/2の共重合体からなる分子量80000のアクリル樹脂1000部と硬化触媒とを混合して被覆に供した。

#### 【0049】実施例2

〈共存重合物(A<sub>2</sub>B)の製造〉窒素導入管、還流冷却器、温度計および攪拌機を備えたフラスコに、メチルメタクリレート400部、n-ブチルアクリレート500部、2-ヒドロキシエチルヘキシルメタクリレート100部、実施例1で用いたシリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)500部、キシレン211部、イソプロピルアルコール53部、ベンゾイルパーオキサイド2部を仕込み、90℃に加熱して重合を開始した。これにより、樹脂分85%、溶剤の割合15%、粘度5000cps/25℃の共存重合物が得られた。

【0050】〈被覆用組成物の調製、被覆操作〉重合反応終了後の共存重合物(A<sub>2</sub>B)に、実施例1で用いたシリ

\* ケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)500部を混合して攪拌し、粘度2000cps/25℃の組成物を得た。アクリル系樹脂成分の量は1000部、シリケートオリゴマー成分の量は1000部(うち(A<sub>1</sub>):(A<sub>2</sub>)の重量比は500:500)である。組成物に占める溶剤の量は11.7%である。

【0051】この組成物100部に硬化触媒としての1N塩酸1部を加えて良く混合してから、アプリケーターを用いてスレート板(70mm×150mm×0.5mm)に塗工し、16時間放置して乾燥させることにより、厚み100μmの被覆層を形成させた。

#### 【0052】比較例4

シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の初期仕込み量を1000部としたほかは実施例2を繰り返して共存重合物(A<sub>2</sub>B)を得た。これにシリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)を混合することなく、硬化触媒のみを加えて被覆に供した。

#### 【0053】比較例5

比較例4の共存重合物(A<sub>2</sub>B)に、トルエン300部と硬化触媒とを加えて被覆に供した。

#### 【0054】比較例6

シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)の初期仕込み量を1000部としたほかは実施例2を繰り返して共存重合物(A<sub>2</sub>B)を得た。これにメチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレートの重量比で4/4/2の共重合体からなる分子量80000のアクリル樹脂1000部と硬化触媒とを混合して被覆に供した。

【0055】〈測定方法〉保存安定性は、顔料(酸化チタン)を全体の45%となるようにブレンドした被覆用組成物を50℃に1ヶ月間放置した後、顔料の沈降状態を観察した。密着力は、被覆層に対対象物に塗るゴバン目の傷を1mm間隔で縦横に付してから、セロハン粘着テープを貼り付けて勢いよく剥がすゴバン目試験を行い、剥離しない目の数で評価した。塗工性の判定の意味もある外観は、優秀、不良の2段階で判定した。耐水性(耐沸水性)は、JISK5400の耐水性または耐沸水性試験法にて測定し、優秀、不良の2段階で判定した。耐溶剤性は、キシレンを含浸させた布で被覆層を往復100回こすったときに膨潤その他の異常を示すか否かを、優秀、不良の2段階で判定した。耐候性は、ウェザオメーターを用い、JISK5400の促進耐候性サンシャインカーボンアーク式を用いて3000時間テストを行い、優秀、不良の2段階で判定した。

#### 【0056】

【表1】

	保存安定性	密着力	外 観	耐水性	耐溶剤性	耐候性
実施例1	異常なし	100/100	◎	◎	◎	◎
比較例1	2層分離	100/100	◎	×	◎	×
比較例2	2層分離	100/100	◎	×	◎	×
比較例3	2層分離	100/100	◎	×	×	×

11				12			
実施例 2	異常なし	100/100	◎	◎	◎	◎	
比較例 4	2層分離	100/100	◎	×	◎	×	
比較例 5	2層分離	100/100	◎	×	◎	×	
比較例 6	2層分離	100/100	◎	×	×	×	

(◎: 優秀, ×: 不良)

【0057】

【発明の効果】作用の項でも述べたように、本発明の無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物は、溶剤を含まないか溶剤量が少ないにもかかわらず保存安定性や\*

\*塗工性が良好で、対象物に対する密着性も良く、しかも外観、耐水性、耐溶剤性、耐侯性などの諸特性が良好な被覆層を与えることができる。

【化1】



(RはH、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、nは1～20の整数である)

【化2】



(RはH、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、nは1～20の整数である)

【手続補正書】

【提出日】平成8年9月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

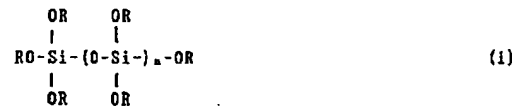
【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】① シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、および、  
② シリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)の共存下に、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)と分子内にヒドロキシル基※

※たはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート(b<sub>2</sub>)との混合物からなるアクリル系モノマー(B)を重合して得られる共存重合物(A<sub>2</sub>B)、を混合することにより調製した、シリケートオリゴマー成分とアクリル系樹脂成分とからなる無溶剤型またはハイソリッド型の被覆用組成物であって、上記シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>)が、いずれも式(i)

【化1】



(RはH、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、nは1～20の整数である)

で示されるものであり、組成物中のシリケートオリゴマー成分のうち、シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>)の割合が、それぞれ30～70重量%、70～30重量%であり、組成物中のアクリル系樹脂成分100重量部に対するシリケートオリゴマー成分の割合が5～500重量部であることを特徴とする被覆用組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

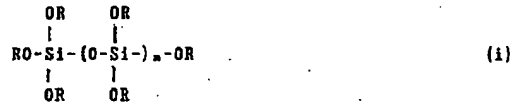
【課題を解決するための手段】本発明の被覆用組成物は、

① シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>)、および、

② シリケートオリゴマー(A<sub>2</sub>)の共存下に、(メタ)アクリレート(b<sub>1</sub>)と分子内にヒドロキシル基※

たはアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリレート  
(b<sub>2</sub>)との混合物からなるアクリル系モノマー(B)  
を重合して得られる共存重合物(A<sub>2</sub>B)、を混合する  
ことにより調製した、シリケートオリゴマー成分とアク  
リル系樹脂成分とからなる無溶剤型またはハイソリッド\*

\*型の被覆用組成物であって、上記シリケートオリゴマー  
(A<sub>1</sub>), (A<sub>2</sub>)が、いずれも式(i)  
【化2】



(RはH、炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基で

あり、nは1~20の整数である)

で示されるものであり、組成物中のシリケートオリゴマ ※30重量%であり、組成物中のアクリル系樹脂成分10  
ー成分のうち、シリケートオリゴマー(A<sub>1</sub>), 0重量部に対するシリケートオリゴマー成分の割合が5  
(A<sub>2</sub>)の割合が、それぞれ30~70重量%、70~※ ~500重量部であること、を特徴とするものである。

フロントページの続き

(72)発明者 大下 彰尚

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 奥田 智久

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内